

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(54) POLYBUTADIENE RUBBER COMPOSITION

(11) 63-108043 (A) (43) 12.5.1988 (19) JP
 (21) Appl. No. 61-254343 (22) 24.10.1986
 (71) SUMITOMO CHEM CO LTD (72) HIROMI TAKAO(4)
 (51) Int. Cl. C08L9/00, C08K3/04, C08K5/01, C08L7/00, C08L15/00, C08L51/00// B60C1/00

PURPOSE: To improve the performance as tread rubber of the tire of an automobile, by using a rubber compsn. contg. a rubber component mainly composed of a polybutadiene rubber having a specified molecular structure.

CONSTITUTION: Polybutadiene rubber having a molecular structure specified by the following (a)~(d) is used. (a): 1,2-bonded vinyl unit content: 60~85%, Mooney viscosity (ML₁₊₁₀₀°C): 35~85, (b) molecular weight distribution of a double peak type where the polymer corresponding to a peak (hereinafter referred to as peak L) on the low-molecular side is a substantially non-branched polymer and the polymer corresponding to a peak (hereinafter referred to as peak H) on the high-molecular side is a branched polymer wherein polybutadiene chains are bonded to each other through a dicarboxylic acid ester, (C) ratio (H_i) of the peak H to that (L_i) of the peak L as measured by gel permeation chromatography (GPC): 2.0~3.0, and (d) ratio (H_m/H_n) of the height of the peak H to that of the peak L as measured by GPC: 40/60~75/25.

(54) ELASTOMER COMPOSITION

(11) 63-108044 (A) (43) 12.5.1988 (19) JP
 (21) Appl. No. 61-250837 (22) 23.10.1986
 (71) NISSAN MOTOR CO LTD (72) KAZUMI NAKAMURA(1)
 (51) Int. Cl. C08L15/00// (C08L15/00, C08L7/00, C08L9/00)

PURPOSE: To form an elastomer compsn. suitable for use as a wiper blade for vehicles, by blending a highly satd. nitrile elastomer with an elastomer having unsaturated carbon bonds in its main chain and an org. peroxide type vulcanizing agent.

CONSTITUTION: A highly satd. nitrile elastomer (A) having a hydrogenation ratio of not lower than 85% is blended with an elastomer (B) having unsaturated carbon bonds in its main chain and an org. peroxide type vulcanizing agent (C). the blending ratio is such that A:B is 63~35~85:15 by weight. The component C is used in an amount of 0.5~10pts.wt. per 100pts.wt. of the combined amount of the components A and B. NBR is particularly preferred as the component B from the viewpoint of high wear resistance.

(54) RESIN COMPOSITION

(11) 63-108046 (A) (43) 12.5.1988 (19) JP
 (21) Appl. No. 61-253165 (22) 24.10.1986
 (71) MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD (72) JUNJI MAYUMI(1)
 (51) Int. Cl. C08L23/26, C08K3/10, C08L25/02, C08L71/04

PURPOSE: To provide a resin compsn. having excellent solvent resistance, consisting of two specified resin mixtures, a copolymer of an arom. vinyl compd. with an α,β -unsaturated carboxylic acid (anhydride) or a modified polyphenylene resin and a metallic compd.

CONSTITUTION: 20~100pts. (by weight: the same applies hereinbelow) polyphenylene ether resin is mixed with 0~80pts. styrene polymer to obtain a resin mixture (A). Separately, 5~100pts. modified polyolefin having carboxyl or anhydride groups [e.g., a modified resin obtd. by modifying PP with an α,β -unsaturated carboxylic acid (anhydride)] is mixed with 0~95pts. polyolefin (e.g., PP) to obtain a resin mixture (C). 100pts. mixture of 100pts. component A and 5~900pts. copolymer (B-a) of an arom. vinyl compd. with an α,β -unsaturated carboxylic acid (anhydride) or modified polyphenylene ether resin (B-b) having carboxyl or anhydride groups is blended with 5~900pts. component C and 0.1~20pts. (per 100pts. mixture of the components A, B and C) metallic compd. (D) capable of supplying a mono- to trivalent metal ion.

(12) 【公報種別】 特許公報 (B2)

(11) 【公告番号】 特公平6-55856

(24)(44) 【公告日】 平成6年(1994)7月27日

(54) 【発明の名称】 ポリブタジエンゴム組成物

(51) 【国際特許分類第5版】

C08L 9/00 LBD

C08K 3/04 KCT

C08K 5/01 KCZ

C08L 7/00 LBD

C08L 15/00 LBD

【全頁数】 7

(21) 【出願番号】 特願昭61-254343

(22) 【出願日】 昭和61年(1986)10月24日

(65) 【公開番号】 特開昭63-108043

(43) 【公開日】 昭和63年(1988)5月12日

(71) 【出願人】

【識別番号】 000209

【氏名】 住友化学工業 (株)

(71) 【出願人】

【識別番号】 358101

【氏名】 住友ゴム工業 (株)

(72) 【発明者】

【氏名】 高尾 宏美

(72) 【発明者】

【氏名】 吉田 誠志

(72) 【発明者】

【氏名】 今井 昭夫

(72) 【発明者】

【氏名】 辻 光慈

(72) 【発明者】

【氏名】 斉藤 祐一

(57) 【要約】

【目的】 特定の分子構造からなるポリブタジエンゴムを主たるゴム成分とするゴム組成物を用いることにより、自動車タイヤのトレッドゴムとしての性能の向上を図る。

【構成】 分子構造が下記a～dで特定されるポリブタジエンゴムを用いる。

(a) 1, 2-ビニル結合含有量が60～85%で、ムーニー粘度 (ML・100℃) が35～85である。(b) 分子量分布が複峰型であり、低分子量側の峰 (以下ピークL) に相当するポリマーは実質的に非分岐ポリマーであり、高分子量側の峰 (以下ピークH) に相当するポリマーは、ジカルボン酸ジエステルによつてポリブタジエン鎖が結合された分岐状のポリマーである。(c) ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) にて測定したピークHの光学的分子鎖長H・とピークLの光学的分子鎖長L・との比 (H・/L・) が2.0～3.0の範囲である。(d) GPCにて観測されるピークHとピークLとの高さの比 (H・/L・) が40/60～75/25の範囲である。

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-108043

⑪ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和63年(1988)5月12日
C 08 L 9/00	LBD	6770-4J	
C 08 K 3/04	CAM		
	KCT	B-6845-4J	
	CAM		
	KCZ	A-6845-4J	
C 08 L 7/00	LBD		
	LBD		
	LBD		
	LKP	6681-4J	
// B 60 C 1/00		7634-3D	審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 ポリブタジエンゴム組成物

⑮ 特 願 昭61-254343

⑯ 出 願 昭61(1986)10月24日

⑰ 発 明 者	高 尾 宏 美	千葉県市原市姉崎海岸5の1	住友化学工業株式会社内
⑰ 発 明 者	吉 田 誠 志	千葉県市原市姉崎海岸5の1	住友化学工業株式会社内
⑰ 発 明 者	今 井 昭 夫	千葉県市原市姉崎海岸5の1	住友化学工業株式会社内
⑰ 発 明 者	辻 光 慈	千葉県市原市姉崎海岸5の1	住友化学工業株式会社内
⑰ 発 明 者	斉 藤 祐 一	兵庫県神戸市東灘区本庄町1-4-5-404	
⑰ 出 願 人	住友化学工業株式会社	大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地	
⑰ 出 願 人	住友ゴム工業株式会社	兵庫県神戸市中央区筒井町1丁目1番1号	
⑰ 代 理 人	弁理士 諸石 光熙	外1名	

明 細 書

1. 発明の名称

ポリブタジエンゴム組成物

2. 特許請求の範囲

(I) 有機リチウム化合物を重合開始剤として

製造されるポリブタジエンゴムであって、

その分子構造が下記(a), (b), (c)および(d)で

特定されるポリブタジエンゴム40〜90重量部、および、

(a) 1,2-ビニル結合含有量が60%乃至85%であり、100℃におけるムーニー粘度(MLV₁₊₁₀, 100℃)の値が35乃至85である。

(b) 分子重量分布が複峰型であり、低分子重量側の峰(以下ピークL)に相当するポリマーは実質的に非分岐ポリマーであり、高分子重量側の峰(以下ピークH)に相当するポリマーは、ジカルボン酸ジエステルによってポリブタジエン鎖が結合された分岐状のポリマーである。

(1)

(c) ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)にて測定したピークH

の光学的分子鎖長(L_H)とピークLの光学的分子鎖長(L_L)との比(L_H/L_L)

が2.0乃至3.0の範囲である。

(d) GPCにて観測されるピークHとピークLとの高さの比(H_H/L_H)が40/60乃至75/25の範囲である。

(II) スチレン・ブタジエンゴム、天然ゴム、合成ポリイソプレンゴム、若しくは高シス含量ポリブタジエンゴムのうち少なくとも1種を10〜60重量部

からなるゴム成分100重量部に対し、

(C) 流動点が0℃以上30℃未満であるプロセソイル30重量部以下および、

(D) 平均粒子径が30nm以下であるカーボンブラック40〜70重量部を配合してなることを特徴とするポリブタジエンゴム組成物。

—391— (2) (a) 1,2-ビニル結合含有量が70%乃至85%

(2)

であり、100℃におけるムーニー粘度の値が40乃至75である特許請求の範囲第1項記載のポリブタジエンゴム組成物。

(3) (b) ジカルボン酸ジエステルがアジピン酸ジノチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジ-n-ブチル、マレイン酸ジノチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジ-n-ブチルおよびマレイン酸ジオクチルから選ばれる少なくとも1種である特許請求の範囲第1項又は第2項記載のポリブタジエンゴム組成物。

(4) (c) ビークHの光学的分子鎖長とビークLの光学的分子鎖長との比(H_L/L_L)が2.2乃至2.3の範囲である特許請求の範囲第1項記載のポリブタジエンゴム組成物。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は特に自動車タイヤのトレッドゴムとして好適なポリブタジエンゴム組成物に関する。

<従来の技術>

近年、省エネルギーの見地から自動車の走行

(3)

3者は転動抵抗性は優れるもののウエットグリップ性能が低く、一方、スチレンブタジエンゴムはウエットグリップ性能は優れているが転動抵抗性能が劣るという問題があり、転動抵抗性能とウエットグリップ性能の相反する2性能は両立しなかった。このため、いずれかの性能を犠牲にするか、あるいは上記各種ゴムを混合することにより両特性のバランスをとって使用されているが、高いウエットグリップ性能の維持と低い転動抵抗の保持との両立の点から見ると、近年要求されている水準からははなはだ不十分であった。

又、最近、これら両特性のバランスを改善・向上したとする各匪のゴム組成物が提案されているが、原料ゴム・ポリマーの構造という観点から見ると、主にガラス転移温度が概ね-50℃以上となる如き、高いガラス転移温度を有するポリマーを使用する技術思想が示されている。これはウエットグリップ性能を向上させる点では、以前の技術より一歩前進するものではある

(5)

特開昭63-108043(2)

燃費の低減が強く要求され、中でもタイヤの転動抵抗が省燃費化に対して重要な影響を及ぼす故に、その低減・改善が当業界の急務となっている。

タイヤの転動抵抗は車輪走行時のタイヤの繰返し変形に伴うエネルギー損失に起因する。転動抵抗の低減とはこのようなエネルギー損失を低減することにほかならない。

一方、自動車走行時の安全性の面から、タイヤに要求される重要な特性として、ウエットグリップ性能が挙げられる。これは降雨時等の湿潤路面における操縦安全性、ブレーキ性能、等に関するタイヤの特性であり、タイヤのトレッド面が路面との間の接触により発生する摩擦抵抗である。

ここで従来から広く一般的に使用されているトレッドゴム配合についてみると、主に天然ゴム、ポリイソブレンゴム、高シス1.4ポリブタジエンゴム、乳化重合法によるスチレンブタジエンゴム等がゴム成分として用いられるが、前

(4)

が、一方、組成物の転動抵抗と原料ポリマーの分子形状との関連については、開示されていないも同然であり、特に工業的に実施し得る転動抵抗の低い優れた組成物を与える原料エラストマーの分子設計の技術については、極めて不十分であったと言わざるを得ない。

更に、タイヤトレッドの成型・加工に際しては、原料エラストマーを、カーボンブラックや各種配合剤と混合して練り合わせた後に、シート状に押出成型する方法が通常採用されており、このような成型加工性を改良することも当業界で強く求められている。

一般に成型加工性を改良するには、ゴム配合物の粘度(いわゆるコンパウンドムーニー粘度)を低下させれば良いことが知られているが、例えば原料エラストマーの分子量を下げる方法でコンパウンドムーニー粘度を低下させると、転動抵抗性能が悪化したり、破壊特性が低下するなど好ましくない現象が起こり、実用上不適当であった。

(6)

特開昭63-108043(3)

極く最近では、これらに加えて更に、除雪路面上での操縦安全性の見地から、低温におけるグリップ性能の向上が要請され、この低温グリップ性能をも改良し得るゴム組成物の開発が求められている。

ところで、タイヤの転動抵抗に関するトレッドゴムの運動について考えてみると、転動抵抗は走行によるタイヤ回転に伴う繰返し運動によるものであり、繰返し運動の周波数は10～100Hzであり、その温度は、50℃乃至80℃に相当するものである。従って、転動抵抗の低減とはこのような周波数、温度領域における動的エネルギー損失を低減せしめることを意味する。

<発明が解決しようとする問題点>

このようなことから、本発明者らは特に自動車タイヤのトレッドゴムとして好適な転動抵抗とウェットグリップ性の両性能を満足し、低温グリップ性能が改善され、且つタイヤトレッドの成型加工性も良好なゴム組成物を開発すべく、周波数10～100Hz、温度50℃乃至80℃における(7)

(ML₁₊₄ 100℃)の値が35乃至85である。

(b) 分子量分布が複峰型であり、低分子量側の峰(以下ピークL)に相当するポリマーは実質的に非分岐ポリマーであり、高分子量側の峰(以下ピークH)に相当するポリマーは、ジカルボン酸ジエステルによってポリブタジエン鎖が結合された分岐状のポリマーである。

(c) ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)にて測定したピークHの光学的分子鎖長(H_e)とピークLの光学的分子鎖長(L_e)との比(H_e/L_e)が2.0乃至3.0の範囲である。

(d) GPCにて観測されるピークHとピークLとの高さの比(H_n/L_n)が40/60乃至75/25の範囲である。

(B) スチレン・ブタジエンゴム、天然ゴム、合成ポリイソブレンゴム、若しくは高シス含量ポリブタジエンゴムのうち少なくとも1種を10～60重量部

(9)

ける加硫エラストマー組成物の動的エネルギー損失と原料エラストマーの分子形状との関連及び特に星型分岐を有するポリマーの分子量分布や分岐点の構造と成型加工性や低温グリップ性能の関連について検討を重ねた結果、一定の分子構造から成るポリブタジエンゴムを主たるゴム成分とするゴム組成物を使用するならば、極めて転動抵抗が低く、ウェットグリップ性にもすぐれ、且つ低温グリップ性能が改善され、更に成型加工性も良好なタイヤトレッド用組成物が得られることを見出し、本発明に到達した。

<問題点を解決するための手段>

本発明は、

(A) 有機リチウム化合物を重合開始剤として製造されるポリブタジエンゴムであって、その分子構造が下記(a)、(b)、(c)および(d)で特定されるポリブタジエンゴム40～90重量部、および、

(a) 1,2-ビニル結合含有量が60%乃至85%であり、100℃におけるムーニー粘度(8)

からなるゴム成分100重量部に対し、

(C) 流動点が0℃以上30℃未満であるプロセスオイル30重量部以下および、

(D) 平均粒子径が30μm以下であるカーボンブラック40～70重量部

を配合してなることを特徴とするポリブタジエンゴム組成物に関するものである。

本発明において(A)ポリブタジエンゴムの合成に用いられる有機リチウム開始剤としては、メチルリチウム、エチルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、アミルリチウム、フェニルリチウム、トリルリチウム、ビニルリチウム、プロペニルリチウム、テトラメチレンジリチウム、ペンタメチレンジリチウム、ヘキサメチレンジリチウム、1,3'-ビス(1-リチオ-3-メチルペンチル)ベンゼン、1,1,4,4-テトラフェニル-1,4-ジリチオブタンなどがある。

特に、本発明の組成物に用いる分子量分布を制御したポリブタジエンを再現性良く製造する(10)

ためには、有機モノリチウム化合物を選ぶことが好ましい。

有機リチウム開始剤の使用量は生成重合体の分子量によって決定されるが、単量体100g当り、通常リチウム原子として0.05～10ミリグラム原子程度、好ましくは0.1～5ミリグラム原子が用いられる。

本発明に用いられるポリブタジエンゴムの(a)100℃におけるムーニー粘度(MLV₁₊₁₀₀)の値は35乃至85、好ましくは40乃至75の範囲にある。この範囲よりも低いムーニー粘度のポリブタジエンでは、加硫ゴム組成物の転動抵抗が大きくなり不適当であり、逆にこの範囲よりも高いムーニー粘度のポリブタジエンでは、配合剤の混合・混練時の加工性及び配合剤混合物(コンパウンド)の押出シート成型性が悪化する。

ポリブタジエンゴムの(a)ムーニー粘度は、有機リチウム開始剤と単量体との使用量比によって制御されるが、更に後で述べるカップリング(11)

第3級アミン、ヘキサメチルホスホアミド等が使用される。これらの化合物は単独で若しくは二種以上の混合物として使用することができる。特に、ポリブタジエンの分子量分布のコントロールのためには、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテルが好ましく使用される。

本発明において用いられるポリブタジエンゴムの(b)分子量分布は複峰型であり、低分子量側の峰(ピークL)に相当するポリマーは実質的に非分岐ポリマーであり、高分子量側の峰(以下ピークH)に相当するポリマーは、ジカルボン酸ジエステルによりポリブタジエン鎖を結合した分岐状のポリマーである。

このようなポリブタジエンゴムは、有機リチウム開始剤を用いてブタジエン単量体を重合して形成される重合生長末端に対して、ジカルボン酸ジエステルをいわゆるカップリング剤として、反応させることにより得られる。

(13)

特開昭63-108043(4)

剤の添加量及び添加時期によっても調節することができる。

本発明で用いられるポリブタジエンゴムの(a)1,2-ビニル結合含量は、60%乃至85%に限定され、特に好ましくは70%乃至85%のものが使用される。この含量が60%未満であればウェットグリップ性能が低下し、逆に85%を超えると転動抵抗が大きくなり、いずれの場合も本発明の目的に照らして好ましくない。

この(a)1,2-ビニル結合含量の制御のためには、該ポリブタジエンゴムの合成時にルイス塩基性化合物が用いられる。ルイス塩基性化合物としては、たとえば、ジオキサラン、テトラヒドロフランおよびその誘導体、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテルおよび、その誘導体等のエーテルか、トリエチルアミン、N,N,N'-テトラメチルエチレンジアミン等の(12)

このカップリング剤としては、当業界で良く知られているように、分子内に2個のエステル結合を有する化合物、例えば、アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジ-n-ブチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジ-n-ブチルおよびマレイン酸ジオクタール等から選ばれる少なくとも1種が使用される。

当分野で良く知られているカップリング剤として、例えば、四塩化硅素や四塩化錫等のハロゲン化合物、或いは、複数個のビニル基を有する化合物等種々の化合物が存在するが、上記のジカルボン酸ジエステルを使用すると配合物の混練時のカーボン分散状態が良いのみならず、配合物のロール加工性やシート押出加工性が良好であり、更に加硫物の低温硬度が低い値を示すなど、本発明の目的に照らして好ましいゴム組成物が得られる。

この場合、低温硬度が低いことは低温グリップ性能の高いことに対応し、好ましい特徴であ

(14)

る。

本発明に用いられるポリブタジエンゴムの分子量分布は(c)ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)にて測定した場合のピークHの光学的分子鎖長とピークLの光学的分子鎖長との比(H_e/L_e)が2.0乃至3.0の範囲、特に好ましくは2.2乃至2.8の範囲に入るものであり、且つ(d)ピークHとピークLとの高さの比(H_h/L_h)が40/60乃至75/25の範囲に入る如きものに限定される。これらの範囲を超えて、例えば、 H_e/L_e が3.0を超えるか、或いは H_h/L_h が75/25を超えると転動抵抗の低い加硫ゴムを得るための配合物のムーニー粘度が高くなって、本発明の目的に照らしては不適切な組成物となり、逆に H_e/L_e が2.0未満となるか、或いは H_h/L_h が40/60よりも小さい値となると、配合物のロール加工性が悪化して、本発明の目的の組成物としては不適当である。

本発明に用いられる上述の分子量分布を示す(15)

状ポリマーである。

又、この方法で合成されたポリブタジエンの分岐ポリマー(ピークH)の光学的分子鎖長と、非分岐ポリマー(ピークL)の光学的分子鎖長との比は、ジカルボン酸ジエステルの添加時期によって異なるが、概ね2.0~3.0の範囲に入るものである。特にブタジエン単量体の80%乃至95%が重合した時点でジカルボン酸ジエステルを添加するとこの分子鎖長の比は2.2~2.8の範囲に入る。

本発明においては、上述の如き構造を有するポリブタジエンをゴム成分100重量部あたり40重量部乃至90重量部使用し、スチレン・ブタジエンゴム、天然ゴム、合成ポリイソプレンゴム若しくは高シス含量ポリブタジエンゴムのうち少なくとも1種を10重量部乃至60重量部使用する。

特に天然ゴムか、或いは天然ゴムとスチレン・ブタジエンゴムの混合物を用いることが、ウェットグリップ性能と転動抵抗性能とが共に優れ

特開昭63-108043(5)

ポリブタジエンゴムは、重合反応に用いた開始剤1グラム当量あたり0.13モル乃至0.33モルのジカルボン酸ジエステルを重合反応の末期に添加して、重合生長末端を結合することにより得られる。この場合、ジカルボン酸ジエステルの添加時期は、ブタジエン単量体の重合反応が完結した後であっても良いが、重合されるべき単量体の内、概ね75%以上が重合した後の任意の時期にジカルボン酸ジエステルと一部の生長末端とを反応せしめ、然る後に残存している活性生長末端と残りのブタジエン単量体とを反応させて、実質的に重合を完結する方法を採用することもできる。

上述の方法で合成されたポリブタジエンは、複雑型の分子量分布を示すが、高分子量側のピークHに相当するポリマーは、活性生長末端とジカルボン酸ジエステルとの反応生成物であり、反応前のポリマーの概ね3倍程度の分子量を有する分岐状のポリマーである。一方、ピークLに相当するポリマーは、実質的に非分岐の直線

状組成物の得られる点で好ましい。ただし、これらのゴムがゴム成分中60重量部を超えて使用されると、例えば、天然ゴムや高シス含量ポリブタジエンの場合にはウェットグリップ性能が低下し、又、スチレン・ブタジエンゴムの場合には転動抵抗が大きい値となっておりいずれも本発明の目的の組成物としては不適当である。

本発明では、ゴム成分100重量部に対して、(Q)流動点が0℃以上30℃未満である如きプロセスオイルを30重量部以下使用することができ、流動点が0℃未満のプロセスオイルでは、ウェットグリップ性能が低下したり、加硫組成物の破断強度や伸びが低下して好ましくなく、一方、流動点が30℃以上のプロセスオイルを使用すると、組成物の粘度が上昇して加工性が低下したり、転動抵抗が大きくなるか、或いは低温硬度が上昇するなど本発明の目的に照らして不適当な組成物となる。

又、本発明では、ゴム成分100重量部に対して(1)平均粒子径が30nm以下であるカーボンプ

特開昭63-108043(6)

ラックを40重量部以上70重量部以下配合される。平均粒子径が30 μ mを超えると、加硫組成物の耐摩耗性が低下して好ましくない。

なお、カーボンブラックの量が40重量部未満であると破壊強度が低下して好ましくなく、逆に70重量部を超えると転動抵抗が大きい値となって好ましくない。

以上のように調製されたポリブタジエンゴム組成物には、通常のトレッドゴム配合に使用されるワックス、老化防止剤、加硫剤、加硫助剤、加硫促進剤等が配合されるのは勿論の事である。

本発明によるポリブタジエンゴム組成物は、転動抵抗が小さく、しかもウエットグリップ性能が高いという従来その両立が困難であるとされていた両性能を併せ持ち、更に低温領域における硬度の低い加硫物を与え、成型加工性にも優れるという特徴を有する。そのため特に自動車タイヤのトレッド用ゴムなどとして好ましく使用される。

(19)

③ 分子重分布、ピークL_Hの高さの比(H_H/L_H)、及び光学的分子鎖長(L_e, L_c)

東洋曹達製 HLC-802UR を使用、分岐カラムとして10³、10⁴、10⁵、10⁷のカラムを選択し、屈折計を検出器として用いた。展開溶媒としてテトラヒドロフラン(THF)を用いて40℃で重合体の分子量分布を測定した。分岐状の高分子量ピーク(L_H)のそれぞれの平均分子量に相当するピークの高さをチャートから読み取り、それらの相対比(H_H/L_H)を算出した。又、それぞれのピークの担持時間を、別に測定した標準ポリスチレンの担持時間と比較して光学的分子鎖長(L_e, L_c)に換算した。

④ ムーニー粘度

100℃においてローターを用いて1分静止、回転後4分の時点の値を読取った。

⑤ ウエットグリップ性能指数

厚さ6.5mmの加硫ゴムシートについて、

(21)

<実施例>

以下、実施例によって本発明を説明する。

実施例1～5および比較例1～4

第1表のA～Fに示す各種性状のポリブタジエンゴムを有機リチウムを重合開始剤とする重合法で合成し、第2表に示す配合処方にて混練・加硫することにより加硫物を得、各種特性を測定した。

ゴム成分の混合比率および物性測定結果を第3表に示した。

参考比較例1および2

市販天然ゴム、或いは市販SBRを実施例1と同様に混練・加硫して各種特性を測定した。結果を第3表に示した。

ポリブタジエンゴムの構造解析方法及び組成物の物性測定方法は下記によった。

① 1,2-ビニル結合含量

赤外吸収分光計により、Morero法に準じて解析した。

(20)

スタンレイ社製ポータブルスキッドレジスタンステスターを用いて測定した。接触路面として温度20℃の水を噴霧したアスファルト面を選定した。乳化重合SBR(住友化学工業製「住友SBR®1500」)の測定値を100として指数化して示した。

② 動的損失値

東洋ボールドウィン社製の動的固体粘弾性測定器を用い加硫シートを初期伸長0.6%、両振巾0.1%、周波数11Hzの条件下に置き、60℃におけるtan δ の値を測定した。

tan δ はその値が小さい程転がり摩擦抵抗が低いことを示す。

③ 硬 度

室温及び-20℃においてJIS-A硬度を測定した。なお-20℃における硬度は低い程、低温グリップ性能に優れることを示す。

④ ロール加工性

生ゴムおよび配合混練物を50℃、6インチロールのロールへの巻付性で判定した。

(22)

特開昭63-108043(7)

第 2 表

ポリブタジエンゴム (又は他のゴムとの混合物)	100重量部
HAFカーボンブラック *1)	50重量部
アロマ油 *2)	10重量部
亜鉛華	5重量部
ステアリン酸	2重量部
加硫促進剤 *3)	2重量部
硫黄	1.5重量部

*1) N-339 (平均粒子径25~30 μ)を使用

*2) 流動点27℃のアロマチックオイルを使用

*3) N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェアミド

(24)

第 1 表

	重合体 A	重合体 B	重合体 C	重合体 D	重合体 E	重合体 F	重合体 G	重合体 H
1,2-ビニル結合含量(%)	70	80	50	70	80	80	(天然ゴム) 90	(乳重合SBR) 52
Δ - - - 粘 度 (ML ₁₊₄ 100℃)	45	65	65	46	46	65	90	52
カ ッ プ リ ン グ 剤	アジピン酸ジニチル	アジピン酸ジエチル	アジピン酸ジニチル	四塩化硅素	四塩化鉛	アジピン酸ジニチル	—	—
ピークHとピークLとの光学的分子楕円率比(H _L /L _L)	2.7	2.6	2.6	3.4	3.5	2.7	—	—
ピークHとピークLとの高さの比(H _H /L _H)	70/30	65/35	65/35	80/20	35/65	30/70	—	—

*) 天然ゴム:市販RSS#1を使用

**) 住友化学工業製 SBR #1500

(23)

特開昭63-108043(8)

第 3 表

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	参考比較例 1	参考比較例 2
重合体 A	80 ^部	—	—	—	90 ^部	—	—	—	—	—	—
B	—	80 ^部	70 ^部	60 ^部	—	—	—	—	—	—	—
C	—	—	—	—	—	90 ^部	—	—	—	—	—
D	—	—	—	—	—	—	80 ^部	—	—	—	—
E	—	—	—	—	—	—	—	80 ^部	—	—	—
F	—	—	—	—	—	—	—	—	80 ^部	—	—
G	10 ^部	10 ^部	10 ^部	20 ^部	10 ^部	10 ^部	10 ^部	10 ^部	10 ^部	100 ^部	—
H	10 ^部	10 ^部	20 ^部	20 ^部	—	—	10 ^部	10 ^部	10 ^部	—	100 ^部
コンパウンド ムーニー粘度 ロール加工性	66 秀	85 良	82 良	80 良	69 秀	84 良	72 良	62 不良	82 不良	50 良	62 良
ウエットグリップ 性能指数	108	110	109	108	109	104	108	109	108	92	100
動的損失値 (tan δ)	0.101	0.090	0.092	0.095	0.102	0.100	0.103	0.105	0.098	0.097	0.135
硬 度 (室温) (@-20℃)	65 77	64 80	63 79	63 78	65 78	65 72	65 84	64 87	63 80	59 63	65 75

(25)

第3表に示されたとおり、本発明の組成物である実施例1～5の組成物は、ウエットグリップ性能指数が高く、動的損失値が低く、且つ低温（-20℃）における硬度が低いという特徴を示している。これに対して本発明とは異なり、例えば、カップリング剤を四塩化硅素としたポリブタジエンを用いた比較例2の組成物は、対応する実施例1に比べてコンパウンドムーニー粘度が高く、ロール加工性がやや低下する上に、低温の硬度が高く、低温におけるグリップ性能の低いことを示しており、本発明の目的に照らして不満足である。又、カップリング剤を四塩化錫としたポリブタジエンを用いた比較例3の組成物は、コンパウンドムーニー粘度は低いものの、ロール加工性が著しく劣悪であり、タイヤの実用成型加工性が不良であり、更に実施例2の組成物に比べて低温硬度も高く、これも本発明の目的に照らし不満足な組成物である。

一方、ジカルボン酸エステルによって結合された分岐状のポリマーを含有するポリブタジエ

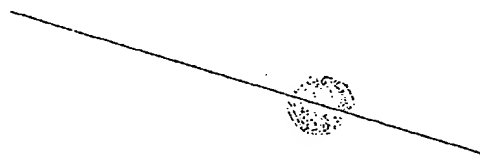
(26)

特開昭63-108043(9)

ンを使用しても、比較例1の如く1,2-ビニル結合含量が60%未満であれば、ウエットグリップ性能指数が本発明の組成物に比べて低く、或いは比較例4の如くピークHとピークLとの高さの比（ H_h/L_h ）が40/60よりも小さい値の場合には、コンパウンドのロール加工性が不良となって、いずれも好ましくない。

<発明の効果>

以上のように、ジカルボン酸ジエステルで結合された分岐状のポリマーを含有するポリブタジエンであって、且つ、本発明で特定した構造を有するポリブタジエンゴムを特定の比率で含む組成物は、ウエットグリップ性能が高く、転動抵抗が低く、低温グリップ性能が改善され、且つタイヤトレッドの成型加工性も良好であるとの特徴を有する組成物であることが示された。



(27完)